

УДК 546.471.2.539.23

Терпий Д. Н., Коновалов В. А., Швец А. А., Шкира А. В.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УПРОЧНЯЮЩИХ И ЗАЩИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДИБОРИДА ГАФНИЯ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Современные достижения научно-технического процесса свидетельствуют о необходимости получения и исследования наноструктурных материалов. Бориды тугоплавких переходных металлов в массивном состоянии характеризуются значительными (более 2300°K) температурами плавления, высокими (не менее 700 НВ) значениями твердости, химической стойкостью в агрессивных средах и расплавленных металлах и др. Переход вещества в наноструктурное состояние приводит к существенному и чрезвычайно привлекательному с точки зрения практического применения изменению их, в первую очередь, физико-механических свойств [1–3]. Покрытия на основе подобных соединений, являются одним из перспективных материалов для широкого применения в различных областях машиностроения, химической промышленности, микроэлектроники и др. в качестве износостойких, антикоррозионных слоев, а также диффузионных барьеров [4–8].

Коррозионно-электрохимическое поведение гафния и его соединений в агрессивных химических средах изучено крайне ограничено [9–11], а данные об исследовании данных материалов в наноструктурном состоянии в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является получение наноструктурных покрытий диборида гафния, характеризующихся различной структурой и имеющих перспективу применения для повышения прочности, износостойкости, коррозионной стойкости инструмента и изучение их физико-механических и электрохимических свойств.

Все исследованные покрытия были получены методом неактивного ионно-плазменного распыления горячеспеченной мишени HfB_2 в высокочастотной (13,56 МГц) магнетронной распылительной системе при различных давлениях рабочего газа аргона (1,5–0,2 Па), мощности ВЧ-генератора (200–500 Вт) и величинах электрического потенциала на поверхности подложек (+ 75 ... – 75 В).

Толщина покрытий контролировалась методом многолучевой интерферометрии. Фазовый состав, структура, морфология поверхности исследовались методами рентгеновской дифрактометрии, вторичной ионной масс-спектрометрии, электронной микроскопии. Экспериментальное определение скорости коррозии определялось в различных агрессивных средах (продолжительность испытаний – 1104 часа). Электрохимические исследования проводились в электрохимической ячейке ёмкостью 100 мл. Поляризационные кривые снимались при помощи потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8.

В зависимости от условий осаждения были получены покрытия с тремя качественно различными структурами: нанокристаллической текстурированной, нанокристаллической и аморфноподобной (рис. 1).

Изменения структурного состояния сопровождалось и существенными изменениями их сплошности (пористости). Наиболее плотные покрытия были характерны для аморфноподобного состояния, наименее – для текстурированного, на поперечном изломе которого отчетливо видна столбчатая структура (рис. 2). Наличие выраженной столбчатой структуры для текстурированных покрытий согласуется с моделью структурных зон однофазных пленок [12, 13].

Особенности структурного состояния отразились на физико-механических свойствах (табл. 1).

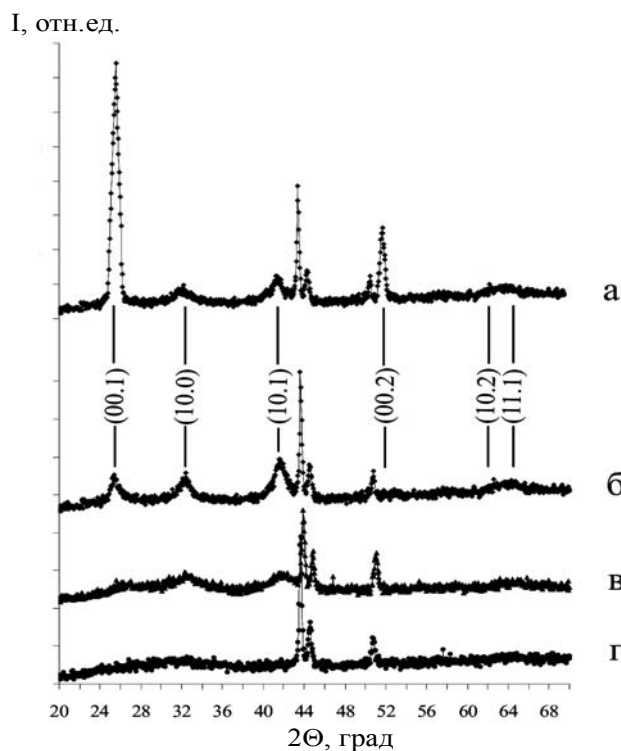


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий HfB₂:

а – нанокристаллическое с высокой степенью текстурированности; б – нанокристаллическое текстурированное; в – нанокристаллическое; г – аморфноподобное

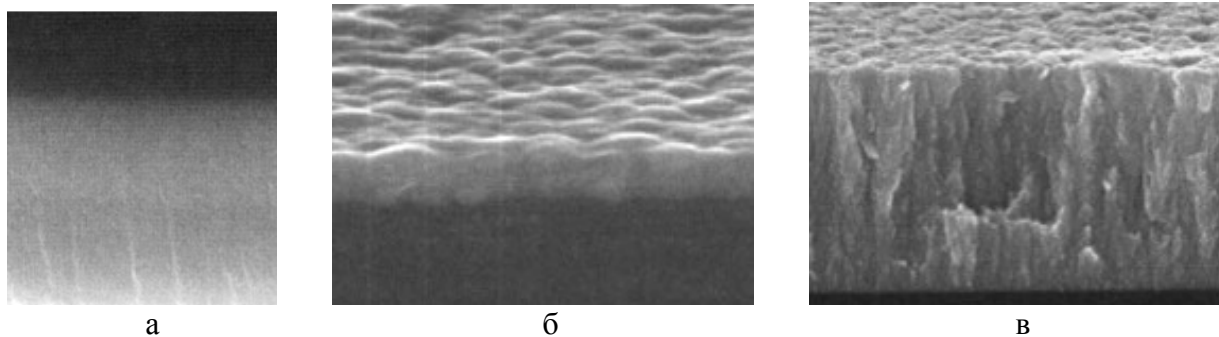


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки (× 80000) изломов покрытий:

а – аморфноподобное; б – нанокристаллическое; в – нанокристаллическое с высокой степенью текстурированности

Таблица 1

Структурные характеристики и механические свойства покрытий диборида гафния

Структура покрытия	Параметр решетки, нм		c/a	ОКР, нм	H, ГПа	E, ГПа
	a	c				
Массивный образец	0,31425*	0,34761*	1,11*	–	29	–
Высоко текстурированная	0,3172	0,3517	1,10	30	41	396
Текстурированная	0,3209	0,3465	1,07	15÷20	36	340
Слабо текстурированная	0,3230	0,3401	1,05	10	26	254
Аморфноподобная	–	–	–	2–3	13	187

* JCPDS, карточка № 38-1398.

При формировании нанокристаллических покрытий, наблюдалось существенное изменение параметров кристаллической решетки и структурных характеристик, вместе со снижением величины остаточных макронапряжений. С уменьшением размеров зерен до ~ 10 нм наблюдалось увеличение параметра a и уменьшение параметра c кристаллической решетки, с одновременным ростом уширения соответствующих дифракционных линий.

Вместе с тем, как видно из табл. 1, наибольшая твердость (41 ГПа) присуща высоко текстурированным образцам, обладающим столбчатой структурой, а аморфноподобные покрытия, несмотря на более низкий размер зерна, обладают твердостью, сравнимой с табличными значениями для массивных поликристаллических образцов, но при этом их пластичность почти втрое выше.

Все полученные покрытия обладали достаточно хорошими адгезионными свойствами – величина адгезии составляла 5,2–6,3 МПа. Для пленок с выраженной столбчатой структурой было характерно некоторое снижение когезионных свойств, обусловленное высокими значениями макронапряжений.

Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий диборида гафния изучалось в растворах H_2SO_4 и $NaCl$ различных концентраций при комнатной температуре.

В среде H_2SO_4 с увеличением потенциала электрода плотность тока, пропорциональная плотности коррозии, растет. На анодных поляризационных кривых это имеет место до потенциала ~ 300 – 400 мВ (относительно $Ag/AgCl$) как в 20 %-ой, так и в 50 %-ой H_2SO_4 . В дальнейшем вплоть до потенциала электрода, равного 1100 мВ, происходит пассивирование поверхности электрода. Отметим при этом достаточно высокие плотности тока (10^{-4} – 10^{-3} А/см 2).

В разбавленном растворе хлорида натрия вначале электрод пассивен (плотность тока 10^{-6} А/см 2); начиная с потенциала + 300 мВ, плотность тока на электроде монотонно увеличивается и при достижении потенциала, равного 900 мВ, пассивируется, возможно за счет образования плотной солевой пленки. Это предположение не согласуется, к сожалению, с электрохимическим поведением борида гафния в более концентрированном растворе хлорида натрия. Этот феномен, как и наличие небольших площадок в районе потенциала электрода, равного 300 мВ, нуждается в дополнительном исследовании. Типичные кривые приведены на рис. 3.

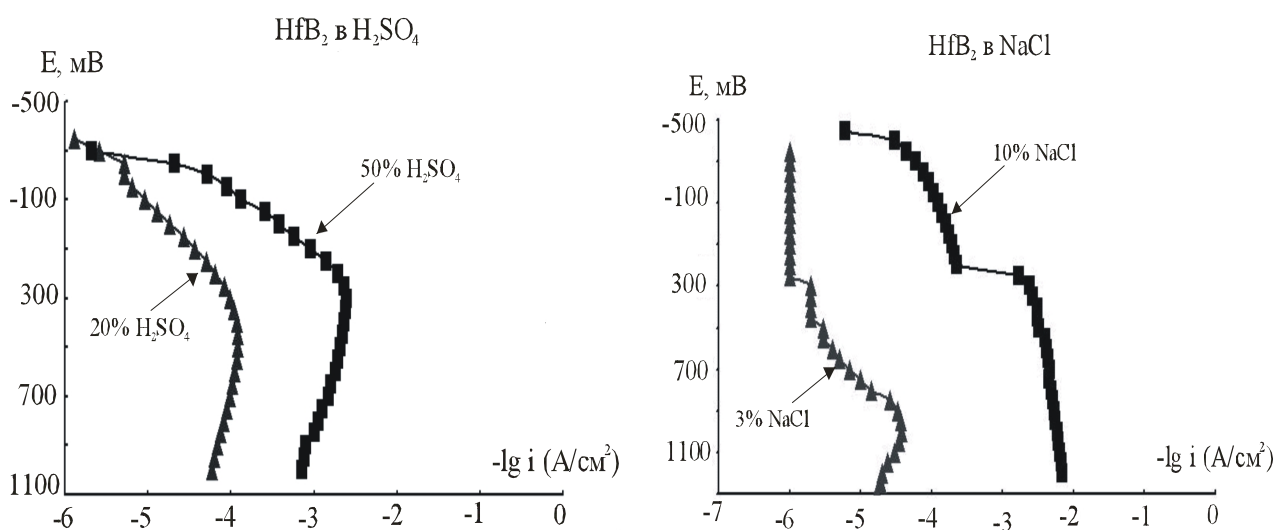


Рис. 3. Результаты электрохимических исследований

Исходя из наличия существенных различий в структурном состоянии покрытий, логично было бы ожидать и различий в химических свойствах. Интересным фактом оказалось,

что экспериментально этих изменений обнаружено не было. Объяснением этого, могут быть различия в степени смачиваемости поверхностей, поскольку, в последнее время установлено, что наличие столбчатого нанокристаллического строения существенно снижает смачиваемость такой поверхности различными жидкостями, по сравнению с образцами, имеющими низко пористую структуру. Таким образом, данный эффект может компенсировать наличие нанопор.

В целом же, осажденные покрытия увеличивают стойкость основного материала (сталь 40X) по отношению к исследованным реактивам более чем в 1000 раз, что сравнимо с данными для традиционно используемых тантала и титана.

ВЫВОДЫ

Использование для осаждения метода ВЧ-магнетронного распыления мишени позволяет получать покрытия диборида гафния с различной структурой, физико-механическими и электрохимическими свойствам.

Наиболее перспективными для применения в качестве износостойких и упрочняющих являются текстурированные нанокристаллические покрытия, характеризующиеся высокими значениями твердости и относительно низким модулем упругости.

Для использования в качестве защитных покрытий при работе в агрессивных средах наиболее перспективными являются покрытия с аморфноподобной структурой, как наиболее плотные, пластичные, характеризующиеся наименьшими значениями остаточных внутренних напряжений и наиболее коррозионностойкие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Штанский Д. В., Кулинич С. А., Леваиов Е. А., More J. J. // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 1122–1129.
2. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 89. – № 1. С. 91–112.
3. Шулаев В. М. Эффект гигантского прироста твердости в нанокристаллических вакуумно-дуговых покрытиях / В. М. Шулаев, И. М. Неклюдов, А. А. Андреев // *Сб. докладов 7-й междунар. конф. ОТТОМ-7*. – Харьков, 2006. – С. 6–13.
4. Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering / Kunc F., Musil I., Mayrhofer P. H., Mitterer C. // *Surface and Coating Technology*. – 2003. – V. 174–175. – P. 744–753.
5. Mechanical properties and electrical conductivity of W-B-C composites fabricated by in situ reaction / Lee Y., Wen G., Zhang B. Y., Lei T. Q. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 97. – P. 277–282.
6. Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding / Khor K. A., Yu L. G., Sundararajan G. // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 478. – P. 232–237.
7. Characteristics of sputtered TaB_x thin films as diffusion barriers between copper and silicon / Sun-Tang Lin, Yu-Lin Kuo, Chiapung Lee // *Applied Surface Science*. – 2003. – V. 220. – P. 349–358.
8. Chen J. S. Diffusion Barrier Properties of Sputtered TiB₂ Between Cu and Si. / J. S. Chen, J. L. Wang // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147. – P. 1940–1944.
9. Bartels Chr., Schulze I.W., Stimming U., Habib M.A. 32-mv *Mett. Int. Soc. Electrochem., Dubrovnik, Cavtat*. 1981 *Extend. Abstr. Vol. 2*. – P. 607–609.
10. El-Basiouny M.S. Corrosion (USA) / M. S. El-Basiouny, A. M. El-Kot, M. M. Hefny. – 1980. – V. 36, № 6. – P. 284–288.
11. Девяткин С. В. Химия и технология редких и рассеянных элементов : дис. канд. хим. Наук / С. В. Девяткин. – ИОНХ им. Вернадского, 2002. – 183 с.
12. Мовчан Б. А. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония / Б. А. Мовчан, А. В. Демчишин // *Физика металлов и металловедение*. – 1969. – Т. 28. – С. 653–660.
13. Thornton John A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / John A. Thornton // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1974. – V. 11. – Issue 4. – P. 666–670.